

LIQUID ADDITION-CURABLE SILICONE RUBBER COMPOSITION FOR FLUORORESIN-COATED FIXING ROLL AND FLUORORESIN-COATED FIXING ROLL

Publication number: JP11222558

Publication date: 1999-08-17

Inventor: YOSHIDA TAKEO; SHIYUDOU SHIGEKI; TOMIZAWA NOBUMASA

Applicant: SHINETSU CHEMICAL CO

Classification:

- **international:** *G03G15/20; B32B25/20; C08K3/08; C08K3/22; C08K3/36; C08L83/07; G03G15/20; B32B25/00; C08K3/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L83/07; B32B25/20; C08K3/08; C08K3/22; C08K3/36; G03G15/20; C08L83/07; C08L83/05*

- **european:**

Application number: JP19980246569 19980817

Priority number(s): JP19980246569 19980817; JP19970350065 19971204

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP11222558**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liq. addition-curable silicone rubber compsn. in which crystalline silica dispersed in a base polymer is maintained stably for a long term without precipitating and which gives a cured item having a high hardness and excellent mechanical strengths in a high yield. **SOLUTION:** This compsn. contains (a) 100 pts.wt. organopolysiloxane having at least two Si-bonded alkenyl groups, (b) an organohydrogenpolysiloxane having at least two Si-bonded hydrogen atoms in a molar ratio of Si-bonded hydrogen atoms to alkenyl groups in ingredient (a) of 0.4-5, (c) a catalytic amt. of platinum or a platinum compd., (d) 5-300 pts.wt. crystalline silica, (e) 0.1-20 pts.wt. iron oxide having an average particle size of 0.2 μ m or lower, and if necessary (f) up to 20 pts.wt. fumed silica.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-222558

(43) 公開日 平成11年(1999)8月17日

(51) Int.Cl.*

C 08 L 83/07
B 32 B 25/20
C 08 K 3/08
3/22
3/36

識別記号

F I

C 08 L 83/07
B 32 B 25/20
C 08 K 3/08
3/22
3/36

審査請求 有 請求項の数 3 FD (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-246569

(22) 出願日

平成10年(1998)8月17日

(31) 優先権主張番号

特願平9-350065

(32) 優先日

平9(1997)12月4日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 吉田 武男

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 首藤 重揮

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物及びフッ素系樹脂被覆定着用ロール

(57) 【要約】

【解決手段】 (a) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結するアルケニル基を含有するオルガノポリシリコン: 100重量部、(b) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結する水素原子を有するオルガノハイドロジエンポリシリコン: (a) 成分中のアルケニル基に対して珪素原子に直結する水素原子のモル比が0.4~5となる量、(c) 白金又は白金系化合物: 触媒量、(d) 結晶性シリカ: 5~300重量部、(e) 平均粒径0.2μm未満の酸化鉄: 0.1~20重量部、及び必要に応じて(f) 煙霧質シリカ: 20重量部以下を含有してなることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【効果】 本発明のフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物は、ベースポリマー中に分散した結晶性シリカが長期間沈降することなく安定に保持され、高硬度で、優れた機械的強度、歩留まりを有する硬化物を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結するアルケニル基を含有するオルガノポリシリカサン：100重量部、(b) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結する水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシリカサン：(a) 成分中のアルケニル基に対して珪素原子に直結する水素原子のモル比が0.4～5となる量、(c) 白金又は白金系化合物：触媒量、(d) 結晶性シリカ：5～300重量部、(e) 平均粒径0.2μm未満の酸化鉄：0.1～20重量部を含有してなることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 更に、煙霧質シリカを20重量部以下配合した請求項1記載のシリコーンゴム組成物。

【請求項3】 芯金の外周にシリコーンゴム層を介してフッ素系樹脂層が形成されてなる定着用ロールにおいて、上記シリコーンゴム層が請求項1又は2記載の液状付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物であることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着用ロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芯金の外周にシリコーンゴム層を介在し、更にその上にフッ素系樹脂コーティング剤又はフッ素系樹脂チューブなどによるフッ素系樹脂層を表層に持ち、複写機、レーザービームプリンター、FAXなどに使用する定着用ロール（即ち、定着ロール及び加圧ロール（バックアップロール））に用いられるフッ素系樹脂被覆定着用ロールのシリコーンゴム層用材料として利用されるフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物及びフッ素系樹脂被覆定着用ロールに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、複写機、レーザービームプリンター、FAXなどに使用する定着用ロールには、シリコーンゴムが使用されている。これは、シリコーンゴムのトナーに対する離型性、耐熱性、圧縮永久歪などが他のゴム材料に比較して優れているからである。

【0003】 この定着用ロールに使用される付加硬化型シリコーンゴム組成物としては、ロール加工に要求される低粘度、ロール性能に要求される低圧縮永久歪、離型性などの点から、アルケニル基含有オルガノポリシリカサンをベースポリマーとした系に補強剤及び充填剤として、結晶性シリカ（即ち、石英粉）を主に配合したもののが使用されていた。

【0004】 しかしながら、結晶性シリカは、シリカ表面にある微量のシラノール基を介在としてベースポリマー中に分散してシリコーンゴムの強度を保持するが、ロール成形前にゴム材料を静置保存するため、経時によって、結晶性シリカがベースポリマーから離れ、沈降する

ことがしばしばあり、定着用ロールの製造においては、このような結晶性シリカの沈降現象により、シリコーンゴムの硬度又は機械的強度がばらつき、歩留まりが悪くなる場合があった。また、一度沈降した結晶性シリカをベースポリマーに再分散させるには、製造工程のロスが大きいことが問題であった。

【0005】 本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、ベースポリマー中に分散した結晶性シリカが経時でも安定に分散し、高硬度で機械的強度、歩留まりに優れたフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物及びフッ素系樹脂被覆定着用ロールを提供することを目的とする。

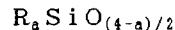
【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、アルケニル基含有オルガノポリシリカサンと、オルガノハイドロジェンポリシリカサンと、白金又は白金系化合物と、結晶性シリカ（即ち、石英粉）とを主成分とする液状付加硬化型シリコーンゴム組成物に、平均粒径0.2μm未満の酸化鉄を特定量配合した場合、更には、上記酸化鉄と煙霧質シリカ（乾式シリカ）を併用して配合した場合には、ベースポリマー中に分散した結晶性シリカ（石英粉）が長期間に亘って安定に分散し、長期保存しても高硬度で機械的強度、歩留まりに優れた液状付加硬化型シリコーンゴム組成物が得られ、この組成物は芯金の外周にシリコーンゴム層が介在され、更に該シリコーンゴム層上にフッ素系樹脂コーティング剤又はフッ素系樹脂チューブなどによるフッ素系樹脂層が表層として形成されたフッ素系樹脂被覆定着用ロールのシリコーンゴム層用材料として好適であること、更に得られたフッ素系樹脂被覆定着用ロールは、非常に高品質であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】 従って、本発明は、(I) (a) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結するアルケニル基を含有するオルガノポリシリカサン：100重量部、(b) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結する水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシリカサン：

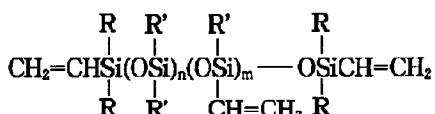
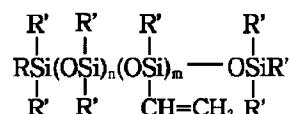
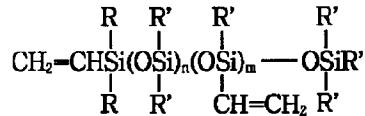
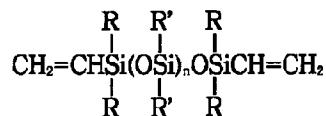
(a) 成分中のアルケニル基に対して珪素原子に直結する水素原子のモル比が0.4～5となる量、(c) 白金又は白金系化合物：触媒量、(d) 結晶性シリカ：5～300重量部、(e) 平均粒径0.2μm未満の酸化鉄：0.1～20重量部、及び必要に応じて(f) 煙霧質シリカ：20重量部以下を含有してなることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物、及び、(II) 芯金の外周にシリコーンゴム層を介してフッ素系樹脂層が形成されてなる定着用ロールにおいて、上記シリコーンゴム層が上記(I)記載の液状付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物であることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着用ロールを提供する。

【0008】以下、本発明を更に詳細に説明すると、本発明の(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシリコンは、通常、付加硬化型シリコーンゴム組成物の主原料(ベースポリマー)として使用されている公知のオルガノポリシリコンであり、一般に下記平均組成式



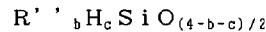
(但し、式中のRは非置換又は置換の一価炭化水素基であり、aは1.9~2.4の数である。)

【0010】上記式において、Rは好ましくは炭素数1~12、更に好ましくは1~10の非置換又は置換の一価炭化水素基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等の飽和炭化水素基(アルキル基、シクロアルキル基)、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ブチニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等のハロゲン置換、シアノ基置換炭化水素基から選ばれ、各置換基は異なっていても同一であってもよいが、分子中にアルケニル基を2個以上含んでいることが必要であり、通常、全R基のうちの0.005~1.0モル%、特に0.01~5モル%程度がアルケニル基であることが好ましい。珪素原子上の置換基は、基本的に上記のいずれであってもよいが、アルケニル基としては好ましくはビニル基、その他の置換基としてはメチル



(R'はRと同様の意味を示すが、脂肪族不飽和炭化水素基を除く。またm、nはそれぞれ上記粘度範囲を満足する正の整数である。)

【0015】本発明に使用される(b)成分のオルガノハイドロジエンポリシリコンは、(a)成分と反応して架橋剤として作用するものであり、その分子構造に特に制限はなく、従来製造されている例えば線状、環状、分岐状あるいは三次元網状構造等各種のものが使用可能



(R''は炭素数1~12、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1~10の非置換又は置換の一価炭化水素基、b、cはそれぞれ0.7≤b≤2.1、好ましく

(1)で示され、常温(25°C)で100~100,000センチポイスの粘度を有するものが好適に用いられる。

【0009】

(1)

基、フェニル基の導入が望ましく、このアルケニル基は分子鎖末端或いは分子鎖途中の珪素原子のいずれに結合したものであってもよいが、特に分子鎖末端の珪素原子に結合したものであることが好ましい。aは1.9~2.4、好ましくは1.95~2.25の範囲である。

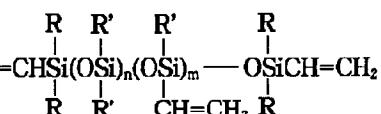
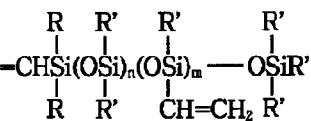
【0011】このオルガノポリシリコンは直鎖状であっても、R₂SiO_{3/2}単位或いはSiO_{4/2}単位を部分的に含んだ分岐状であってもよいが、通常は主鎖部分が基本的にR₂SiO_{2/2}単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がR₃SiO_{1/2}単位で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシリコンであるのが一般的である。

【0012】このオルガノポリシリコンは、公知の方法によって製造することができ、例えばオルガノシクロポリシリコンとヘキサオルガノジシリコンとをアルカリ又は酸触媒の存在下で平衡化反応を行うことによって得ることができる。

【0013】このような(a)成分のオルガノポリシリコンとして具体的には、下記化合物を例示することができる。

【0014】

【化1】



であるが、一分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上の珪素原子に直接結合した水素原子(即ち、SiH基)を含む必要がある。

【0016】この(b)成分のオルガノハイドロジエンポリシリコンとしては、下記平均組成式(2)で示されるものが好適に使用される。

【0017】

(2)

は1≤b≤2、0.002≤c≤1、好ましくは0.01≤c≤0.6、0.8≤b+c≤3、好ましくは1.5≤b+c≤2.6を満足する正数である。)

【0018】このオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、水素原子以外の珪素原子に結合する置換基R'は(a)成分のオルガノポリシロキサンにおける置換基Rとして例示したものと同様の炭素数1~12、好ましくは脂肪族不飽和結合を除く炭素数1~10の非置換又は置換の一価炭化水素基である。

【0019】このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、メチルハイドロジェン環状ポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とからなる共重合体などを挙げることができる。

【0020】また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、常温で液体であることが好ましく、その粘度は25°Cにおいて0.1~1,000センチポイズ、好ましくは0.1~500センチポイズ、特に0.5~300センチポイズであることが望ましく、また分子中の珪素原子の数が通常3~300個、好ましくは4~100個程度のものであればよい。

【0021】上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、公知の製造方法によって得ることが可能である。ごく一般的な製造方法を挙げると、オクタメチルシクロテトラシロキサン及び/又はテトラメチルシクロテトラシロキサンと例えばヘキサメチルシロキサン、1,3-ジヒドロ-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどのトリメチルシロキシ単位やハイドロジェンジメチルシロキシ単位等の末端基となり得る単位を含む化合物とを硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、メタンスルホン酸等の触媒の存在下に-10°C~+40°C程度の温度で平衡化することによって容易に得ることができる。

【0022】(b)成分の添加量は、珪素原子に結合した水素原子(即ち、 SiH 基)の量が(a)成分に含まれるケイ素原子に結合したアルケニル基に対してモル比で0.4~5となる量であり、好ましくは0.8~2モル/モルの範囲とされる。このモル比が0.4より少ない場合は、架橋密度が低くなりすぎて硬化したシリコーンゴムの耐熱性に悪影響を与え、5より多い場合には脱

水素反応による発泡の問題が生じたり、やはり耐熱性に悪影響を与えるおそれがある。

【0023】本発明に使用される(c)成分の触媒は、前記した(a)成分と(b)成分との硬化付加反応(ハイドロサイレーション)を促進させるための触媒として使用されるものであるが、これは公知とされるものよい。従って、これには白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサン又はアセチレンアルコール類等との錯体などの白金もしくは白金化合物が例示される。更にロジウム錯体などの白金族金属化合物の使用も可能である。なお、この添加量は希望する硬化速度に応じて適宜増減すればよいが、通常は(a)成分に対して白金量或いはロジウムなどの白金族金属の量で0.1~1,000ppm、好ましくは1~200ppmの範囲とすればよい。

【0024】本発明に使用される(d)成分の結晶性シリカ(即ち、石英粉)は、液状付加硬化型シリコーンゴム組成物に所定の硬度及び引張り強さなどの物理的強度を付与するものである。この結晶性シリカとしては、例えばクリスタライト((株)龍森社製)、Min-U-Sil(ミヌシル、フィラデルフィア・クオルツ社製)、ImSil A-10(イムシル、イリノイ・ミネラル社製)等が挙げられる。

【0025】上記結晶性シリカとしては、レーザー光回折の測定法による平均粒径1~30μm、特に1.5~10μmのものがシリコーンゴム層とフッ素系樹脂層との接着耐久性、密着性等の点で好ましい。

【0026】(d)成分の結晶性シリカの配合量は、(a)成分100重量部に対して5~300重量部、好ましくは20~200重量部である。

【0027】本発明に使用される(e)成分の酸化鉄は、(a)成分のベースポリマー中に分散した(d)成分の結晶性シリカの沈降を防止するための必須成分である。

【0028】(e)成分の酸化鉄は、BET吸着法の測定法による平均粒径が0.2μm未満、通常0.01~0.19μm、好ましくは0.02~0.18μm、より好ましくは0.10~0.16μmであることが必要であり、平均粒径が0.2μm以上であるとベースポリマー中の結晶性シリカの長期の沈降防止を図ることができない。

【0029】この場合、酸化鉄は2価鉄或いは3価鉄の酸化物であっても、2価鉄と3価鉄とを含む酸化物であってもよく、例えば一酸化鉄(酸化第一鉄)、三酸化二鉄(酸化第二鉄)、四酸化三鉄等が挙げられる。具体的には、100ED(平均粒径0.10μm)、120ED(平均粒径0.14μm)、130ED(平均粒径0.16μm)(成分: Fe_2O_3 、戸田工業(株)製)等が好適に使用できる。

【0030】(e) 成分の酸化鉄の配合量は、(a) 成分100重量部に対して0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部であり、0.1重量部未満ではベースポリマー中の結晶性シリカの満足な沈降防止効果が得られず、20重量部を超えると硬化前のシリコーンゴム組成物の流動性を損ない、また、ゴム硬化物が物性に劣ったものとなる。

【0031】本発明の上記(a)~(e) 成分からなるシリコーンゴム組成物には、更に必要に応じて(f) 成分として乾式シリカ(煙霧質シリカ又はヒュームドシリカ)を配合することができる。この乾式シリカは、結晶性シリカの沈降をより有効に防止するために必要に応じて配合される任意成分であり、この(f) 成分の乾式シリカを上記(e) 成分の酸化鉄と共に使用することで結晶性シリカの沈降防止をより一層効果的に助長することができるものである。この乾式シリカとしては、通常、BET法による比表面積が50~500m²/g、特に100~400m²/g程度の微粒子であり、親水性シリカ及び疎水性シリカが挙げられる。

【0032】親水性のシリカは、シリカ微粒子の表面に多数の活性シラノール基を有するものであり、この例としては、例えばAerosil 130, 200, 300(日本アエロジル社製)、Cabosil MS-5, MS-7(Cabot社製)、Rheorosil QS-102, 103(徳山曹達社製)、Nipsil LP(日本シリカ社製)等が挙げられる。また、疎水性シリカは、シリカ微粒子の表面シラノール基がオルガノシリル基、オルガノシロキサン基等で封鎖され疎水化されたものであり、この例としては、例えばAerosil R-812, R-812S, R-972, R-974(Degussa社製)、Rheorosil MT-10(徳山曹達社製)、Nipsil SSシリーズ(日本シリカ社製)などが挙げられる。

【0033】(f) 成分の煙霧質シリカの配合量は、(a) 成分100重量部に対して0~20重量部程度でよいが、通常は0.1~20重量部、好ましくは0.2~10重量部、より好ましくは0.5~3重量部であり、0.1重量部に満たないと、特に結晶性シリカの配合量が多量の場合には結晶性シリカの沈降防止に関する満足な配合効果が得られない場合があり、一方20重量部を超えると硬化前のシリコーンゴム組成物の流動性を損なったり、また、ゴム硬化物が物性に劣ったものとなる場合がある。

【0034】更に、本発明組成物には、これらの材料を実用に供するため、硬化時間の調整を行う必要がある場合には、制御剤としてビニルシクロテトラシロキサンのようなビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類及びそのシラン、シロキサン変性物、ハイドロバーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、

ベンゾトリアゾール及びそれらの混合物などを使用しても差し支えない。

【0035】また、任意成分として珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性の充填剤、コバルトブルー等の無機顔料、有機染料などの着色剤、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、酸化チタン、カーボンブラック等の耐熱性、難燃性向上剤等の添加も可能である。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。

【0036】本発明の液状付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化条件は特に制限されないが、100~150°Cで10分~1時間加熱硬化させ、更に180~200°Cで2~4時間ポストキュアすることが好ましい。

【0037】本発明の液状付加硬化型シリコーンゴム組成物は、芯金の外周にシリコーンゴム層が介在され、更にこのシリコーンゴム層上にフッ素系樹脂コーティング剤又はフッ素系樹脂チューブなどによるフッ素系樹脂層が表層として形成されたフッ素系樹脂被覆定着用ロールのシリコーンゴム層用材料として使用される。

【0038】本発明の定着用ロールの金属芯金としては、例えば鉄、アルミニウム、ステンレスなどのいずれの材質のものでもよい。また、プライマー処理をした金属芯金を使用してもよい。

【0039】また、フッ素系樹脂コーティング剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)のラテックスやダイエルラテックス(ダイキン工業社製、フッ素系ラテックス)等が挙げられ、また、フッ素系樹脂チューブとしては、市販品を使用し得、例えばポリテトラフルオロエチレン樹脂(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)、フッ化エチレンポリプロピレン共重合体樹脂(FEP)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、ポリフッ化ビニル樹脂(PVF)などが挙げられるが、これらのうちで特にテトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体樹脂(PFA)が好ましい。

【0040】なお、フッ素系樹脂コーティング剤又はフッ素系樹脂チューブ層とシリコーンゴム層との接触面は、コロナ放電処理、ナトリウムナフタレン法、スパッタエッティング法、液体アノモニア法などにより、シリコーンゴムとの接着を有利にすることが好ましい。更に、接着耐久性を向上させるためにプライマー処理を使用してもよい。

【0041】本発明の定着用ロールにおいて、シリコーンゴム層の厚さは必ずしも制限されないが、0.1~30mm、特に1~10mmとすることが好ましい。0.1mmより薄いとフッ素系樹脂被覆ロールの硬度が高くなり、ニップ幅がとれず、定着後の画像が不良となる場合があり、30mmより厚いとフッ素系樹脂被覆ロールの硬度が小さくなり、供給される紙がスリップするとい

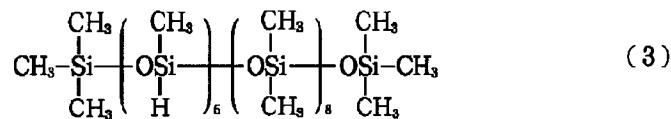
う不利を伴う場合がある。

【0042】なお、このフッ素系樹脂層の厚さも適宜選定されるが、0.1~100μm、特に1~50μmとすることが好ましく、0.1μmより薄いとフッ素系樹脂被覆ロールの硬度が小さくなり、供給される紙がスリップする場合があり、100μmより厚いとフッ素系樹脂被覆ロールの硬度が高くなり、ニップ幅がとれず、定着後の画像が不良となる場合がある。

【0043】

【発明の効果】本発明のフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物は、ベースポリマー中に分散した結晶性シリカが長期間沈降することなく安定に保持され、高硬度で、優れた機械的強度、歩留まりを有する硬化物を与える。

【0044】従って、本発明の液状付加硬化型シリコーンゴム組成物は、芯金の外周にシリコーンゴム層が介在され、更にこのシリコーンゴム層上にフッ素系樹脂コーティング剤又はフッ素系樹脂チューブなどによるフッ素系樹脂層が表層として形成されたフッ素系樹脂被覆定着用ロールのシリコーンゴム層用材料として好適であり、得られた定着用ロールは、非常に高品質で、複写機、レーザービームプリンター、FAXなどの定着ロール又は加圧ロール（バックアップロール）に好適に利用することができる。



【0048】液状組成物1を20L（高さ50cm）の密閉容器に充填し、充填直後及び1ヶ月常温保存後の容器上層、容器中層、容器下層から組成物をサンプリングし、組成物のサンプルを150°C/130分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアした。この硬化物の硬度（JIS A）をJIS K6301に準拠し、測定した。また、この硬化物の比重を測定した。結果を表1に示す。

【0049】一方、直径24mm×長さ300mmのアルミニウムシャフト上に付加反応硬化型液状シリコーンゴム用プライマーNO.101A/B（信越化学工業社製）を塗布した。内面をプライマー処理した厚さ50μmのフッ素PFAチューブとアルミニウムシャフト上との間に1ヶ月間常温保存後の容器上層からサンプリングした液状組成物1を充填し、150°Cで30分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアし、外径26mm×長さ250mmのPFA樹脂被覆低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0050】更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、10万枚複写を行ったところ、良好な複写物が得られた。

【0051】〔比較例1〕酸化鉄として平均粒径0.2

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0046】〔実施例1〕分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25°Cでの粘度が10,000センチポイズであるジメチルポリシロキサン100重量部、平均粒径1.5μmの結晶性シリカ35重量部、平均粒径0.10μmの酸化鉄100ED（戸田工業（株）製）2重量部、煙霧質シリカとしてアエロジルR-972（デグッサ社製）0.5重量部を均一に混合した。更に、その混合物に下記式（3）で示される常温（25°C、以下同様）での粘度が約10センチポイズであるハイドロジエンメチルポリシロキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基[-SiCH₃(CH=CH₂)O-]を5モル%含有する常温での粘度が1,000センチポイズであるビニルメチルポリシロキサンを4重量部、反応制御剤として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.1重量部、白金ビニルシロキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまで良く混合した。これを液状組成物1とした。

【0047】

【化2】

0μmの酸化鉄SR-530（利根産業（株）製）2重量部を用いる以外は実施例1と同様にして、液状組成物2を得た。

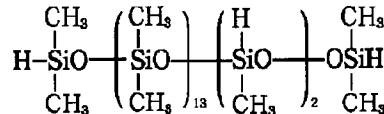
【0052】液状組成物2を実施例1と同様にサンプリングし、加熱硬化、ポストキュアして硬化物を得、硬度及び比重を測定した。結果を表1に示す。

【0053】次に、液状組成物2を用い、実施例1と同様にして、外径26mm×長さ250mmのPFA樹脂被覆低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0054】更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、10万枚複写を行ったところ、定着むらのある複写物が得られた。

【0055】〔実施例2〕分子鎖両末端がトリメチルシリキシ基で封鎖され、メチルビニルシリコサン単位として側鎖ビニル基を平均約5個含有する直鎖状ジメチルポリシロキサン（重合度約700）100重量部、平均粒径5μmの結晶性シリカ40重量部、平均粒径0.16μmの酸化鉄130ED（戸田工業（株）製）2重量部、煙霧質シリカとしてアエロジルR-972（デグッサ社製）0.5重量部を均一に混合した。更に、その混合物に下記式（4）で示される常温での粘度が約10センチポイズであるハイドロジエンメチルポリシロキサン

を3重量部、珪素原子に直結したビニル基[$-SiCH_3$ ($CH=CH_2$) $O-$]を5モル%含有する常温での粘度が1,000センチポイズであるビニルメチルポリシリキサンを4重量部、反応制御剤として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.1重量部、白金ビニルシロ



(4)

【0057】液状組成物3を実施例1と同様にサンプリングし、加熱硬化、ポストキュアして硬化物を得、硬度(JIS A)及び比重を測定した。結果を表1に示す。

【0058】次に、直径24mm×長さ300mmのアルミニウムシャフト上に付加反応硬化型液状シリコーンゴム用プライマーNO.101A/B(信越化学工業社製)を塗布した。アルミニウムシャフト上に1ヶ月間常温保存後の容器上層からサンプリングした液状組成物3を充填し、150°Cで30分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアした。この硬化物表面にダイエルラテックスGLS-213を均一にスプレー塗布し、285°Cで1時間加熱焼成し、外径26mm×長さ250mmのダイエルラテックスコーティング低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0059】更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、10万枚複写を行ったところ、良好な複写物が得られた。

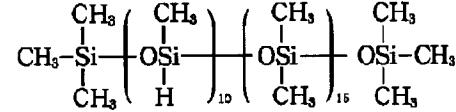
【0060】【実施例3】酸化鉄として平均粒径0.16μmの酸化鉄130ED(戸田工業(株)製)2重量部、煙霧質シリカとしてアエロジルR-972(デグサ社製)を2重量部用いる以外は実施例2と同様にして、液状組成物4を得た。

【0061】液状組成物4を実施例1と同様にサンプリングし、加熱硬化、ポストキュアして硬化物を得、硬度(JIS A)及び比重を測定した。結果を表1に示す。

【0062】次に、液状組成物4を用い、実施例2と同様にして、外径26mm×長さ250mmのダイエルラテックスコーティング低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0063】更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、10万枚複写を行ったところ、良好な複写物が得られた。

【0064】【比較例2】酸化鉄として平均粒径0.2



(5)

【0070】液状組成物6を20L(高さ50cm)の密閉容器に充填し、充填直後及び1ヶ月常温保存後の容

器上層、容器中層、容器下層から組成物をサンプリングし、組成物のサンプルを150°C/130分加熱硬化

【0056】

【化3】

7μmの酸化鉄160ED(戸田工業(株)製)2重量部を用いる以外は実施例2と同様にして、液状組成物5を得た。

【0065】実施例2と同様に液状組成物5を20L密閉容器(高さ50cm)に充填し、充填直後及び1ヶ月間常温保存後の容器上層、容器中層、容器下層から組成物をサンプリングし、組成物のサンプルを150°C/30分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアした。この硬化物の硬度(JIS A)をJIS K6301に準拠し、測定した。また、この硬化物の比重を測定した。結果を表1に示す。

【0066】次に、液状組成物5を用い、実施例2と同様にして、外径26mm×長さ250mmのダイエルラテックスコーティング低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0067】更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、1万枚複写を行ったところ、色むらのある複写物が得られた。

【0068】【実施例4】分子鎖両末端がジメチルビニルシリル基で封鎖された25°Cでの粘度が100,000センチポイズであるジメチルポリシリキサン100重量部、平均粒径1.5μmの結晶性シリカ20重量部、平均粒径0.10μmの酸化鉄100ED(戸田工業(株)製)2重量部を均一に混合した。更に、その混合物に下記式(5)で示される常温での粘度が約10センチポイズであるメチルハイドロジエンポリシリキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基[$-SiCH_3$ ($CH=CH_2$) $O-$]を5モル%含有する常温での粘度が1,000センチポイズであるビニルメチルポリシリキサンを4重量部、反応制御剤として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.1重量部、白金ビニルシリキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまで良く混合した。これを液状組成物6とした。

【0069】

【化4】

器上層、容器中層、容器下層から組成物をサンプリングし、組成物のサンプルを150°C/130分加熱硬化

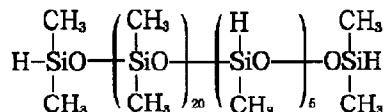
し、更に200°Cで4時間ポストキュアした。この硬化物の硬度 (JIS A) をJIS K6301に準拠し、測定した。また、この硬化物の比重を測定した。結果を表1に示す。

【0071】一方、直径24mm×長さ300mmのアルミニウムシャフト上に付加反応硬化型液状シリコーンゴム用プライマーNO.101A/B（信越化学工業社製）を塗布した。内面をプライマー処理した厚さ50μmのフッ素PFAチューブとアルミニウムシャフト上との間に1ヶ月間常温保存後の容器上層からサンプリングした液状組成物6を充填し、150°Cで30分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアし、外径26mm×長さ250mmのPFA樹脂被覆低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0072】更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、8万枚複写を行ったところ、良好な複写物が得られた。

【0073】【比較例3】酸化鉄として平均粒径0.27μmの酸化鉄160ED（戸田工業（株）製）2重量部を用いる以外は実施例4と同様にして、液状組成物7を得た。

【0074】実施例4と同様に液状組成物7を20L密閉容器（高さ50cm）に充填し、充填直後及び1ヶ月間常温保存後の容器上層、容器中層、容器下層から組成物をサンプリングし、組成物のサンプルを150°C/30分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアした。この硬化物の硬度 (JIS A) をJIS K6



(6)

【0079】液状組成物8を実施例4と同様にサンプリングし、加熱硬化、ポストキュアして硬化物を得、硬度 (JIS A) 及び比重を測定した。結果を表1に示す。

【0080】次に、直径24mm×長さ300mmのアルミニウムシャフト上に付加反応硬化型液状シリコーンゴム用プライマーNO.101A/B（信越化学工業社製）を塗布した。アルミニウムシャフト上に1ヶ月間常温保存後の容器上層からサンプリングした液状組成物8を充填し、150°Cで30分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアした。この硬化物表面にダイエルラテックスとシリコーンゴム用プライマーGLP-103SR（ダイキン工業社製）を均一に塗布し、80°Cで10間加熱し、更にダイエルラテックスGLS-213を均一にスプレー塗布し、285°Cで1時間加熱焼成し、外径26mm×長さ250mmのダイエルラテックスコーティング低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0081】更に、このロールをPPC複写機の定着ロ

301に準拠し、測定した。また、この硬化物の比重を測定した。結果を表1に示す。

【0075】次に、液状組成物7を用い、実施例4と同様にして、外径26mm×長さ250mmのPFA樹脂被覆低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0076】更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、8千枚複写を行ったところ、色むらのある複写物が得られた。

【0077】【実施例5】分子鎖両末端がトリメチルシリキシ基で封鎖され、メチルビニルシリキサン単位として側鎖ビニル基を平均約10個含有する直鎖状ジメチルポリシリキサン（重合度約400）100重量部、平均粒径5μmの結晶性シリカ20重量部、平均粒径0.16μmの酸化鉄130ED（戸田工業（株）製）2重量部を均一に混合した。更に、その混合物に下記式(6)で示される常温での粘度が約10センチポイズであるメチルハイドロジェンポリシリキサンを3重量部、珪素原子に直結したビニル基[-SiCH₃(CH=CH₂)O-]を5モル%含有する常温での粘度が1,000センチポイズであるビニルメチルポリシリキサンを4重量部、反応制御剤として1-エチル-1-シクロヘキサンノール0.1重量部、白金ビニルシリキサン錯体を白金原子として50ppm添加し、均一になるまで良く混合した。これを液状組成物8とした。

【0078】

【化5】

ールとして組み込み、8万枚複写を行ったところ、良好な複写物が得られた。

【0082】【比較例4】酸化鉄として平均粒径0.20μmの酸化鉄SR-530（利根産業（株）製）2重量部を用いる以外は実施例5と同様にして、液状組成物9を得た。

【0083】実施例5と同様に液状組成物9を20L密閉容器（高さ50cm）に充填し、充填直後及び1ヶ月間常温保存後の容器上層、容器中層、容器下層から組成物をサンプリングし、組成物のサンプルを150°C/30分加熱硬化し、更に200°Cで4時間ポストキュアした。この硬化物の硬度 (JIS A) をJIS K6301に準拠し、測定した。また、この硬化物の比重を測定した。結果を表1に示す。

【0084】次に、液状組成物9を用い、実施例5と同様にして、外径26mm×長さ250mmのダイエルラテックスコーティング低硬度シリコーンゴムロールを作製した。

【0085】更に、このロールをPPC複写機の定着ロ

ールとして組み込み、8千枚複写を行ったところ、色々ある複写物が得られた。

【0086】

【表1】

		容器上層		容器中層		容器下層	
		硬度	比重	硬度	比重	硬度	比重
実施例1	充填直後	15	1.42	15	1.42	15	1.42
	1ヶ月間常温保存後	15	1.42	15	1.42	15	1.42
比較例1	充填直後	15	1.42	15	1.42	15	1.42
	1ヶ月間常温保存後	10	1.03	10	1.03	40	2.00
実施例2	充填直後	5	1.47	5	1.47	5	1.47
	1ヶ月間常温保存後	5	1.47	5	1.47	5	1.47
実施例3	充填直後	5	1.48	5	1.48	5	1.48
	1ヶ月間常温保存後	5	1.48	5	1.48	5	1.48
比較例2	充填直後	5	1.47	5	1.47	5	1.47
	1ヶ月間常温保存後	2	1.02	2	1.02	30	2.10
実施例4	充填直後	20	1.28	20	1.28	20	1.28
	1ヶ月間常温保存後	18	1.27	18	1.27	18	1.27
比較例3	充填直後	20	1.28	20	1.28	20	1.28
	1ヶ月間常温保存後	5	1.00	5	1.00	60	2.10
実施例5	充填直後	7	1.28	7	1.28	7	1.28
	1ヶ月間常温保存後	5	1.28	5	1.28	5	1.28
比較例4	充填直後	7	1.28	7	1.28	7	1.28
	1ヶ月間常温保存後	1	1.00	1	1.00	50	2.20

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結するアルケニル基を含有するオルガノポリシリコン：100重量部、(b) 分子中に少なくとも2個の珪素原子に直結する水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシリコン：(a) 成分中のアルケニル基に対して珪素原子に直結する水素原子のモル比が0.4～5となる量、(c) 白金又は白金系化合物：触媒量、(d) 結晶性シリカ：5～300重量部、(e) 平均粒

径0.01～0.18μmの酸化鉄：0.1～20重量部を含有してなることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 更に、煙霧質シリカを20重量部以下配合した請求項1記載のシリコーンゴム組成物。

【請求項3】 芯金の外周にシリコーンゴム層を介してフッ素系樹脂層が形成されてなる定着用ロールにおいて、上記シリコーンゴム層が請求項1又は2記載の液状付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物であることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着用ロール。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】従って、本発明は、(I) (a) 分子中に少なくとも2個の硅素原子に直結するアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン：100重量部、(b)分子中に少なくとも2個の硅素原子に直結する水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：

(a) 成分中のアルケニル基に対して硅素原子に直結する水素原子のモル比が0.4～5となる量、(c) 白金又は白金系化合物：触媒量、(d) 結晶性シリカ：5～300重量部、(e) 平均粒径0.01～0.18μmの酸化鉄：0.1～20重量部、及び必要に応じて

(f) 煙霧質シリカ：20重量部以下を含有してなることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着ロール用液状付加硬化型シリコーンゴム組成物、及び、(II) 芯金の外周にシリコーンゴム層を介してフッ素系樹脂層が形成されてなる定着用ロールにおいて、上記シリコーンゴム層が上記(I)記載の液状付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物であることを特徴とするフッ素系樹脂被覆定着用ロールを提供する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】(e) 成分の酸化鉄は、BET吸着法の測定法による平均粒径が0.01～0.18μm、好まし

くは0.02～0.18μm、より好ましくは0.10～0.16μmであることが必要であり、平均粒径が0.2μm以上であるとベースポリマー中の結晶性シリカの長期の沈降防止を図ることができない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】次に、直径24mm×長さ300mmのアルミニウムシャフト上に付加反応硬化型液状シリコーンゴム用プライマーNO.101A/B(信越化学工業社製)を塗布した。アルミニウムシャフト上に1ヶ月間常温保存後の容器上層からサンプリングした液状組成物8を充填し、150℃で30分加熱硬化し、更に200℃で4時間ポストキュアした。この硬化物表面にダイエルラテックスとシリコーンゴム用プライマーGLP-103SR(ダイキン工業社製)を均一に塗布し、80℃で10分間加熱し、更にダイエルラテックスGLS-213を均一にスプレー塗布し、285℃で1時間加熱焼成し、外径26mm×長さ250mmのダイエルラテックスコーティング低硬度シリコーンゴムロールを作製した。更に、このロールをPPC複写機の定着ロールとして組み込み、8万枚複写を行ったところ、良好な複写物が得られた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号
G 03 G 15/20 103
//(C 08 L 83/07
83:05)

F I
G 03 G 15/20 103

(72)発明者 富澤 伸匡
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内